

10/529738  
PCT/JPO3/12399

29.09.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月30日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-286878  
[ST. 10/C]: [JP2002-286878]

出 願 人  
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

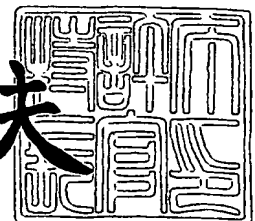
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3089911

【書類名】 特許願  
【整理番号】 KP-10443  
【提出日】 平成14年 9月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 水野 康之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 藤本 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 清水 浩

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 末吉 隆之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 小林 和仁

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100078662

【弁理士】

【氏名又は名称】 津国 肇

【電話番号】 03(3502)7212

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100075225

【弁理士】

【氏名又は名称】 篠田 文雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113653

【弁理士】

【氏名又は名称】 東田 幸四郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102360

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷配線板用樹脂組成物並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板

【特許請求の範囲】

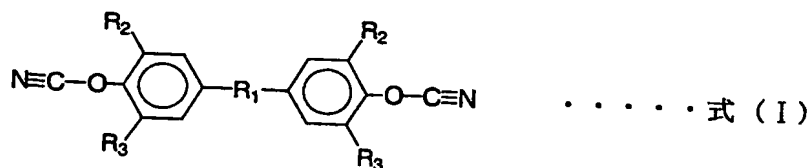
【請求項 1】 (A) 分子中にシアナト基を 2 つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマと、

(B) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも 1 種含有するエポキシ樹脂と

を含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物。

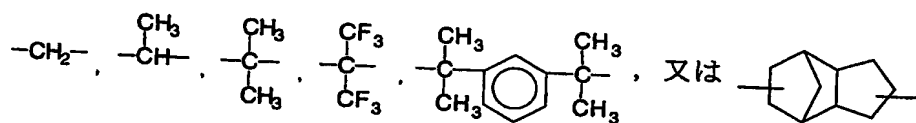
【請求項 2】 (A) 成分が、式 (I) :

【化 1】



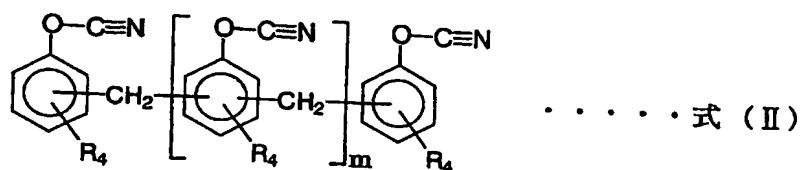
(式中、R<sub>1</sub>は、

【化 2】



を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよい) で示されるシアネートエステル化合物、及び式 (II) :

## 【化3】

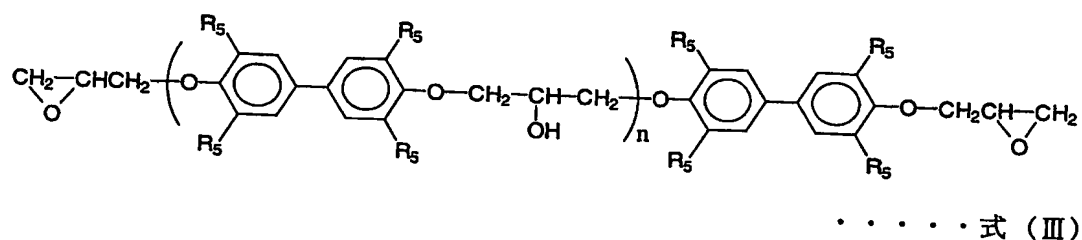


(式中、 $R_4$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $m$ は、1～7の整数を示す)で示されるシアネートエステル化合物、並びにこれらのプレポリマからなる群より選択される1種以上である、請求項1記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項3】 (A)成分が、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-シアナトフェニル)- $m$ -ジイソプロピルベンゼン、ジシクロペンタジエン骨格含有シアネートエステル化合物、フェノールノボラック型シアネートエステル化合物、及びクレゾールノボラック型シアネートエステル化合物、並びにこれらのプレポリマからなる群より選択される1種以上である、請求項1又は2記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項4】 (B)成分における、分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂が、式(III)：

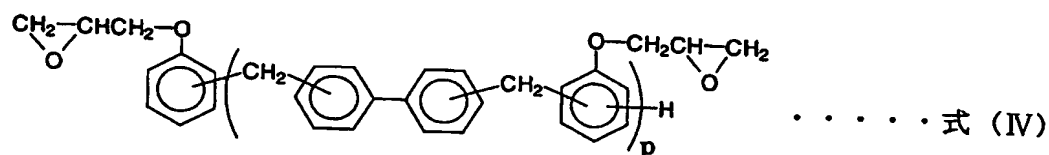
## 【化4】



(式中、 $R_5$ は、水素原子又はメチル基を示し、 $n$ は、0～6の整数を示す)で

示されるエポキシ樹脂、及び式 (IV) :

【化 5】



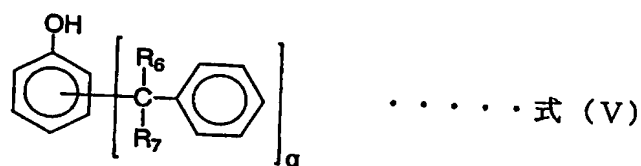
(式中、p は、1～5 の整数を示す) で示されるエポキシ樹脂からなる群より選択される 1 種以上である、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 5】 (A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分が 10～250 重量部である、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 6】 更に、(C) 一価フェノール化合物を含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

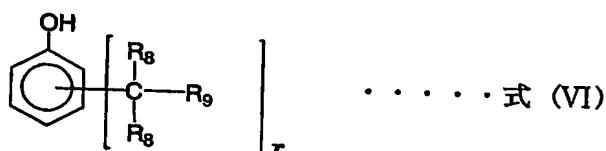
【請求項 7】 (C) 成分が、式 (V) :

【化 6】

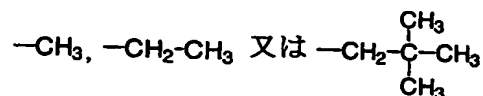


(式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよく、q は、1～3 の整数を示す) で示される一価フェノール化合物、及び式 (VI) :

【化 7】



(式中、R<sub>8</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>9</sub>は  
【化 8】



を示し、r は、1～2 の整数を示す) で示される一価フェノール化合物から選択される 1 種以上である、請求項 6 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 8】 (C) 成分が、p-( $\alpha$ -クミル)フェノール、モノ-、ジ-又はトリ- ( $\alpha$ -メチルベンジル)フェノール、p-tert-ブチルフェノール、2, 4-又は 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール及び p-tert-オクチルフェノールから選択される 1 種以上である、請求項 6 又は 7 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 9】 (A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分が 10～250 重量部であり、そして (C) 成分が 2～60 重量部である、請求項 6～8 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物を、溶媒に溶解又は分散させて得られる印刷配線板用樹脂ワニス。

【請求項 11】 請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物又は請求項 10 記載の印刷配線板用樹脂ワニスを基材に含浸後、80～200℃で乾燥させて得られる印刷配線板用プリプレグ。

【請求項 12】 請求項 11 記載の印刷配線板用プリプレグを 1 枚以上重ね、少なくともその片面に金属箔を積層し、加熱加圧して得られる金属張積層板。

【請求項 13】 (A) 分子中にシアナト基を 2 つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマと (C) 一価フェノール化合物とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー、並びに

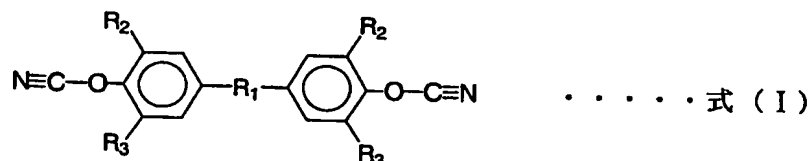
(B) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも 1 種含有するエポキシ樹脂

を含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 14】 更に (C) 一価フェノール化合物を含む、請求項 13 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

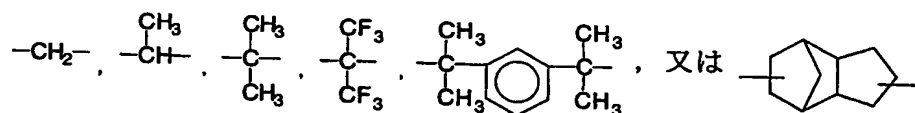
【請求項 15】 (A) 成分が、式 (I) :

【化 9】



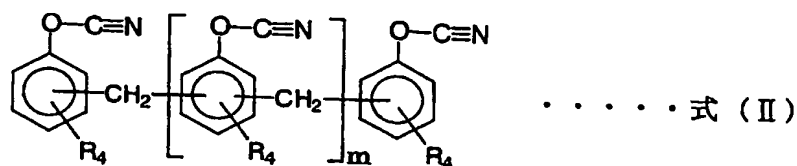
(式中、 $R_1$ は、

【化 10】



を示し、 $R_2$ 及び $R_3$ は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよい) で示されるシアネートエステル化合物、及び式 (II) :

【化 11】



(式中、 $R_4$ は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 $m$ は、1～7 の整数を示す) 示されるシアネートエステル化合物、並びにこれらのプレポリマからなる群より選択される 1 種以上である、請求項 13 又は 14 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

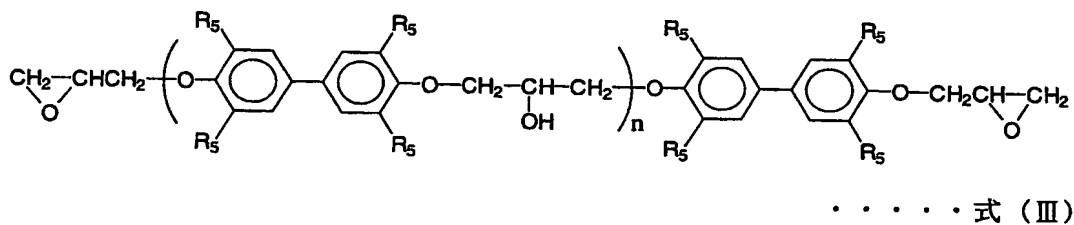
【請求項 16】 (A) 成分が、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プ



ロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、ジシクロペンタジエン骨格含有シアネートエステル化合物、フェノールノボラック型シアネートエステル化合物、及びクレゾールノボラック型シアネートエステル化合物、並びにこれらのプレポリマからなる群より選択される1種以上である、請求項13~15のいずれか1項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

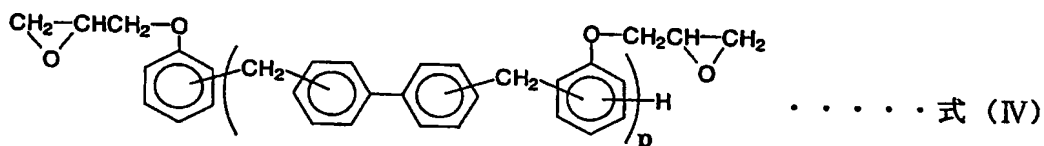
【請求項17】 (B)成分における、分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂が、式(III)：

【化12】



(式中、R<sub>5</sub>は、水素原子又はメチル基を示し、nは、0~6の整数を示す)で示されるエポキシ樹脂、及び式(IV)：

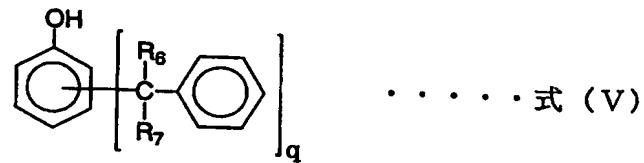
【化13】



(式中、pは、1~5の整数を示す)で示されるエポキシ樹脂からなる群より選択される1種以上である、請求項13~16のいずれか1項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項18】 (C)成分が、式(V)：

## 【化14】



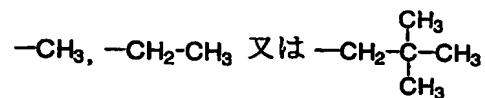
(式中、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は、水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよく、 $q$ は、1～3の整数を示す)で示される一価フェノール化合物、及び式(VI)：

## 【化15】



(式中、 $\text{R}_8$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}_9$ は

## 【化16】



を示し、 $r$ は、1～2の整数を示す)で示される一価フェノール化合物から選択される1種以上である、請求項13～17のいずれか1項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項19】 (C)成分が、 $p$ -( $\alpha$ -クミル)フェノール、モノ-、ジ-又はトリ- ( $\alpha$ -メチルベンジル)フェノール、 $p$ -tert-ブチルフェノール、2,4-又は2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、 $p$ -tert-アミルフェノール及び $p$ -tert-オクチルフェノールから選択される1種以上である、請求項18の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 20】 フェノール変性シアネートエステルオリゴマーが、(A) 成分 100 重量部と、(C) 成分 2～60 重量部を反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマーであり、(B) 成分が 10～250 重量部である、請求項 13～19 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 21】 フェノール変性シアネートエステルオリゴマーが、(A) 成分 100 重量部と、(C) 成分 0.4 重量部以上、かつ 60 重量部未満とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマーであり、(B) 成分が 10～250 重量部であり、追加で (C) 成分を、該フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (C) 成分との合計が 2～60 重量部となる量で含む、請求項 13～19 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 22】 請求項 13～21 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物を、溶媒に溶解又は分散させて得られる印刷配線板用樹脂ワニス。

【請求項 23】 請求項 13～21 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物又は請求項 22 記載の印刷配線板用樹脂ワニスを基材に含浸後、80～200℃で乾燥させて得られる印刷配線板用プリプレグ。

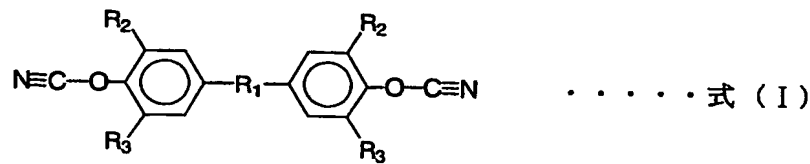
【請求項 24】 請求項 23 記載の印刷配線板用プリプレグを 1 枚以上重ね、少なくともその片面に金属箔を積層し、加熱加圧して得られる金属張積層板。

【請求項 25】 (A) 分子中にシアナト基を 2 つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマ、(B) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも 1 種含有するエポキシ樹脂、及び (C) 一価フェノール化合物を反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 26】 更に (C) 一価フェノール化合物を含む請求項 25 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

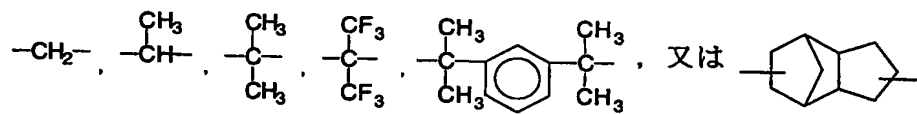
【請求項 27】 (A) 成分が、式 (I) :

## 【化 17】



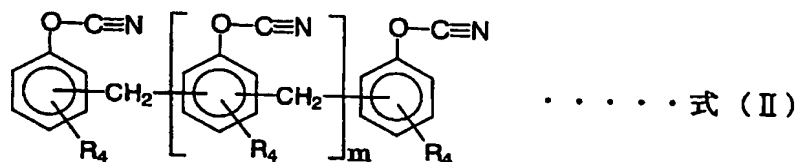
(式中、 $R_1$ は、

## 【化 18】



を示し、 $R_2$ 及び $R_3$ は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよい) で示されるシアネートエステル化合物、及び式 (II) :

## 【化 19】



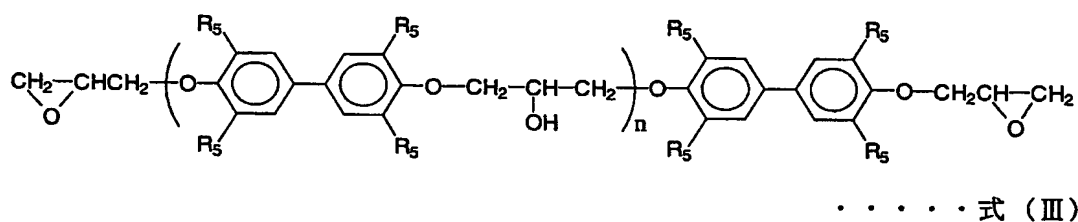
(式中、 $R_4$ は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 $m$ は、1～7 の整数を示す) で示されるシアネートエステル化合物、並びにこれらのプレポリマからなる群より選択される 1 種以上である、請求項 25 又は 26 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 28】 (A) 成分が、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン、ビス (4-シアナトフェニル) エタン、ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $\alpha, \alpha'$ -ビス (4-シアナトフェ

ニル) -m-ジイソプロピルベンゼン、ジシクロペンタジエン骨格含有シアネートエステル化合物、フェノールノボラック型シアネートエステル化合物、及びクレゾールノボラック型シアネートエステル化合物、並びにこれらのプレポリマからなる群より選択される1種以上である、請求項25～27のいずれか1項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

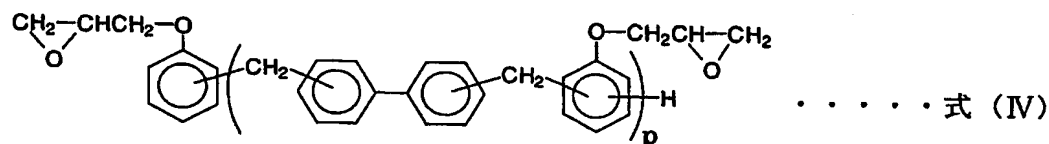
【請求項29】 (B) 成分における、分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂が、式(III)：

【化20】



(式中、R<sub>5</sub>は、水素原子又はメチル基を示し、nは、0～6の整数を示す)で示されるエポキシ樹脂、及び式(IV)：

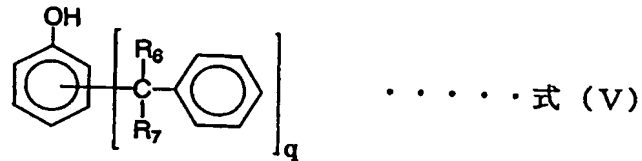
【化21】



(式中、pは、1～5の整数を示す)で示されるエポキシ樹脂からなる群より選択される1種以上である、請求項25～28のいずれか1項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

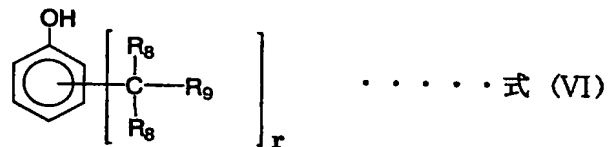
【請求項30】 (C) 成分が、式(V)：

## 【化 2 2】



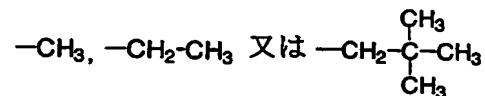
(式中、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は、水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよく、 $q$ は、1～3の整数を示す)で示される一価フェノール化合物、及び式 (VI) :

## 【化 2 3】



(式中、 $\text{R}_8$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}_9$ は

## 【化 2 4】



を示し、 $r$ は、1～2の整数を示す)で示される一価フェノール化合物から選択される1種以上である、請求項 25～29のいずれか1項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 31】 (C) 成分が、 $p$ - ( $\alpha$ -クミル) フェノール、モノ-、ジ-又はトリ- ( $\alpha$ -メチルベンジル) フェノール、 $p$ -tert-ブチルフェノール、2, 4-又は2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、 $p$ -tert-アミルフェノール及び $p$ -tert-オクチルフェノールから選択される1種以上である、請求項 30の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 3 2】 エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーが、(A) 成分 100 重量部、(B) 成分 10～250 重量部、及び (C) 成分 2～60 重量部を反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーである、請求項 25～31 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 3 3】 エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーが、(A) 成分 100 重量部、(B) 成分 10～250 重量部、及び (C) 成分 0.4 重量部以上、かつ 60 重量部未満を反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーであり、追加で (C) 成分を、該エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (C) 成分との合計が 2～60 重量部となる量で含む、請求項 25～31 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 3 4】 請求項 25～33 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物を、溶媒に溶解又は分散させて得られる印刷配線板用樹脂ワニス。

【請求項 3 5】 請求項 25～33 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物又は請求項 3 4 記載の印刷配線板用樹脂ワニスを基材に含浸後、80～200℃で乾燥させて得られる印刷配線板用プリプレグ。

【請求項 3 6】 請求項 3 5 記載の印刷配線板用プリプレグを 1 枚以上重ね、少なくともその片面に金属箔を積層し、加熱加圧して得られる金属張積層板。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【本発明の属する技術分野】

本発明は、印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。より詳しくは、動作周波数が 1 GHz を超えるような電子機器に使用される印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、携帯電話に代表される移動体通信機器やサーバー、ルーター等のネット

ワーク関連電子機器には、大容量の情報を、低損失かつ高速で伝送・処理することが要求されているため、印刷配線板上で扱われる電気信号の高周波数化が進んでいる。しかし、高周波になるほど、電気信号は減衰しやすいため、これらの分野で使用される印刷配線板には、低伝送損失を有する材料を用いる必要がある。すなわち、1 GHz以上の高周波数帯において、比誘電率及び誘電正接の低さに代表される、優れた誘電特性を有する材料を用いる必要がある。

#### 【0003】

これらを背景に、印刷配線板用樹脂組成物に、硬化物の誘電特性が優れるシアネートエステル樹脂を使用することが注目されている。従来から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂といった一般的なエポキシ樹脂を、シアネートエステル樹脂に配合した樹脂組成物が提案されており、シアネートエステル樹脂単独系よりも耐湿性や吸湿時の耐熱性が向上することが知られている（例えば特許文献1～3参照）。しかし、これらの樹脂組成物は、エポキシ樹脂の影響により、エポキシ樹脂を配合しないものよりも誘電特性が劣っていた。

#### 【0004】

更に、本発明者らにより、エポキシ樹脂として、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アラルキレン骨格含有エポキシ樹脂、低級アルキル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、及びジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂といった特定のエポキシ樹脂を選択して、シアネートエステル樹脂に配合することにより、上記の一般的なエポキシ樹脂を利用した場合に比べて、高周波数帯での誘電特性が向上した樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献4～6参照）。

#### 【0005】

また、本発明者らにより、シアネートエステル樹脂を特定の一価フェノール化合物で変性し、フェノール変性シアネートエステル樹脂組成物とすることにより、シアネートエステル樹脂が有する誘電特性の一層の改善を図り、エポキシ樹脂を配合した場合にも、十分な誘電特性を有する樹脂組成物が提案されている（例



えば特許文献7参照)。

【0006】

しかしながら、上記のいずれの樹脂組成物においても、シアネートエステル樹脂又は変性シアネートエステル樹脂を単独で用いた場合よりも、硬化物の耐湿性や耐熱性は改善されるものの、エポキシ樹脂の影響から、高周波数帯での比誘電率及び誘電正接が増加したり、誘電特性の温度に対する安定性の低下(例えば、誘電特性の温度変化に伴うドリフトの増大)が見られ、誘電特性の点では改善の余地があった。

【0007】

特に、無線基地局装置用途や高速サーバー、ルーター等に使用される多層印刷配線板では、装置起動中の印刷配線板の温度が85～90℃と高温になることがあるため、温度が変化することによって比誘電率が変化したり、誘電正接が高くなると、インピーダンスのミスマッチングや伝送損失の増加に伴う伝送エラーを引き起こすという重大な問題が生じかねない。したがって、温度依存性を含めた誘電特性に優れた印刷配線板用樹脂組成物に対する必要性が高まっている。

【0008】

本発明は、かかる状況に鑑みなされたもので、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂材料と同様な成形性と加工性を具備し、かつ優れた耐湿性と耐熱性を有し、併せて特に高周波数帯での優れた誘電特性及び誘電特性の温度変化に対する優れた安定性を発現する印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板を提供することを目的とする。

【0009】

【特許文献1】

特公昭46-41112号公報

【特許文献2】

特開昭50-132099号公報

【特許文献3】

特開昭57-143320号公報

【特許文献4】

特開平 8-176273 号公報

【特許文献 5】

特開平 8-176274 号公報

【特許文献 6】

特開平 11-60692 号公報

【特許文献 7】

特開 2001-240723 号公報

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、シアネートエステル樹脂に、エポキシ樹脂を配合するに際し、エポキシ樹脂の少なくとも 1 種を分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂（以下、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂という）とした場合に、耐湿性を改善し、併せて高周波数帯での優れた誘電特性及び誘電特性の温度変化に対するドリフト性が小さく、優れた安定性を発現する印刷配線板用樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

従来のエポキシ樹脂を配合したシアネートエステル樹脂組成物では、トリアジン環以外にも、トリアジン環よりも極性の高いイソシアヌル環、オキサゾリジノン環等が生成するために、誘電特性（特に誘電正接）が悪化すると考えられる。一方、本発明のビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を含む樹脂組成物は、ビフェニル基が疎水性及び低極性を示すため、従来よりもエポキシ樹脂が併用されることによる誘電特性への悪影響が軽減されるものと考えられる。また、硬化物中に剛直な構造のビフェニル骨格が導入されるため、特に高温領域における分子鎖の運動性が低くなることによって、誘電特性の温度依存性も小さくなると考えられる。

【0012】

更に、本発明の印刷配線板用樹脂組成物は、シアネートエステル樹脂等を単独で用いた場合や、シアネートエステル樹脂等に従来のエポキシ樹脂を併用した場合と比較して、吸湿時の耐熱性に優れ、またガラス状領域における強度と伸びや

、高温領域における伸びが高いため、ドリル加工時やリフロー時等での耐クラック性や厳しい耐熱性が要求される10層以上の多層印刷配線板に使用される積層板及びプリプレグ用途に好ましいものである。

#### 【0013】

すなわち、本発明は、(A) 分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマと、(B) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂とを含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物に関し、また更に(C) 一価フェノール化合物を更に含む、上記の印刷配線板用樹脂組成物に関する。本発明は、これらの印刷配線板用樹脂組成物を用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

#### 【0014】

更に、本発明は、(A) 分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマと、(C) 一価フェノール化合物のとを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー、並びに(B) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂を含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

#### 【0015】

また、本発明は、(A) 分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマ、(B) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂、及び(C) 一価フェノール化合物を反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0017】

本発明の第一の態様は、(A) 分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネー

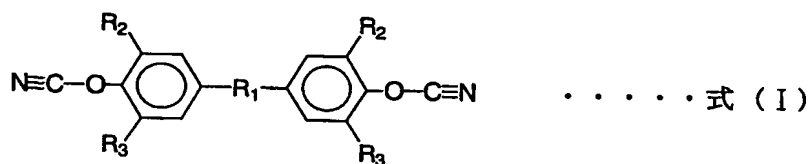
トエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマと、(B) ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を少なくとも１種含有するエポキシ樹脂とを含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物である。

【0018】

(A) 分子中にシアナト基を２つ以上有するシアネートエステル化合物は、特に限定されない。分子中にシアナト基が２つ以上存在すれば、架橋して硬化することが可能だからである。例えば、式 (I) :

【0019】

【化25】

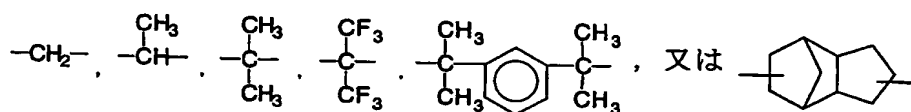


【0020】

(式中、 $\text{R}_1$ は、

【0021】

【化26】

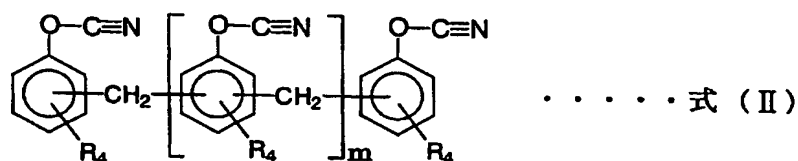


【0022】

を示し、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよい) で示されるシアネートエステル化合物、及び式 (II) :

【0023】

## 【化 27】



## 【0024】

(式中、 $R_4$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $m$ は、1～7の整数を示す)で示されるシアネートエステル化合物が挙げられる。

## 【0025】

(A) 成分の分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物のプレポリマは、特に限定されない。ここで、プレポリマとは、シアネートエステル化合物同士が、環化反応によりトリアジン環を形成したシアネートエステルオリゴマーをいい、主にシアネートエステル化合物の3、5、7、9及び11量体が挙げられる。プレポリマにおいて、シアナト基の転化率は特に限定されないが、通常は20～70%の範囲内で転化されたプレポリマを用いることが好ましく、より好ましくは30～65%である。例えば、式(I)又は式(II)で示されるシアネートエステル化合物のプレポリマが挙げられる。

## 【0026】

(A) 成分の好ましい例としては、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-シアナトフェニル)- $m$ -ジイソプロピルベンゼン、フェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化合物、フェノールノボラック型シアネートエステル化合物及びクレゾールノボラック型シアネートエステル化合物、及びこれらのプレポリマ等が挙げられ、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-シアナトフェニル)- $m$ -ジイソプロピルベンゼン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、及びこれらのプレポリマが好

ましい。これらは単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0027】

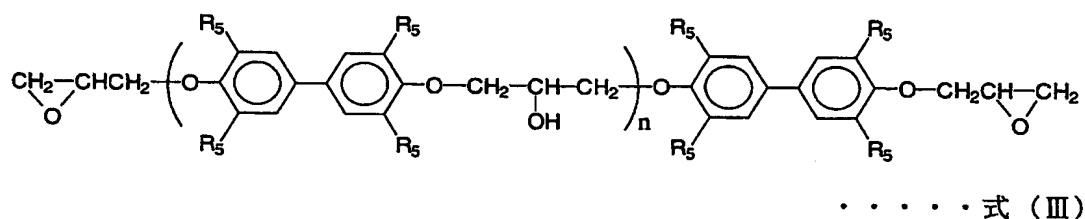
(B) ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を少なくとも1種含むエポキシ樹脂は、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂が必須成分として含有されるものであれば、特に限定されない。例えば、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂1種のみからなるエポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂2種以上の組み合わせからなるエポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂1種以上と他のエポキシ樹脂1種以上の組み合わせからなるエポキシ樹脂のいずれでもよい。なお、ビフェニル骨格と、他の骨格とを有するエポキシ樹脂は、本発明においては、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂に分類する。

【0028】

ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂は、特に限定されないが、例えば、式(III)：

【0029】

【化28】

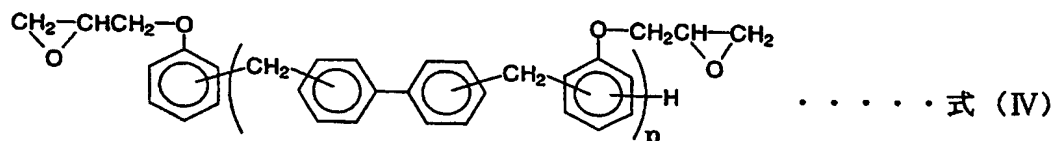


【0030】

(式中、R<sub>5</sub>は、水素原子又はメチル基を示し、nは、0～6の整数を示す)で示されるエポキシ樹脂、及び式(IV)：

【0031】

【化29】



## 【0032】

(式中、 $p$  は、1～5の整数を示す) で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。

## 【0033】

式 (III) で示されるエポキシ樹脂において、 $n$  は好ましくは 0～5 であり、より好ましくは 0～3 であり、さらに好ましくは 0 又は 1 であり、特に好ましくは 0 である。また、 $n$  の値が異なる式 (III) のエポキシ樹脂の混合物を用いてもよい。具体的には、ビフェノールジグリシジルエーテル、及び 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル等が挙げられ、式 (IV) で示されるエポキシ樹脂としては、ビフェニルアラルキレンノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。また、 $p$  の値が異なる式 (IV) のエポキシ樹脂の混合物を用いてもよい。これらのビフェニル骨格含有エポキシ樹脂は単独でも、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0034】

(B) 成分が、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂 1 種以上と、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂以外の他のエポキシ樹脂の 1 種以上とを組み合わせたものである場合、他のエポキシ樹脂は特に限定されないが、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アラルキレン骨格含有エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、低級アルキル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂及びジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂等が挙げられる。中でもフェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が高いガラス転移温度 ( $T_g$ ) とコストの面から好適に併用でき、耐燃性の付加を目的とすれば臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂及び臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が好適に併用できる。

## 【0035】

(B) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して、10～250 重量部であることが、厳しい条件下での耐湿性や、吸湿時の耐熱性及び強度及び伸び等の向上、並びに高周波数帯域での誘電特性の点から好ましい。(B) 成分の配合量は、より好ましくは 10～150 重量部であり、特に好ましくは 10～100 重量部である。誘電特性の点からは、(B) 成分中のビフェニル骨格含有エポキシ樹脂の割合が、50 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは 70 重量%以上であり、特に好ましくは 100 重量%、すなわち (B) 成分がすべてビフェニル骨格含有エポキシ樹脂である。

### 【0036】

第一の態様の樹脂組成物には、(C) 一価フェノール化合物を配合してもよい。(C) 成分を配合することにより、硬化物中の未反応のシアナト基を減少させることができるため、耐湿性及び誘電特性の点から好ましい。

### 【0037】

(C) 成分は、特に限定されないが、例えば、式 (V) :

### 【0038】

### 【化30】



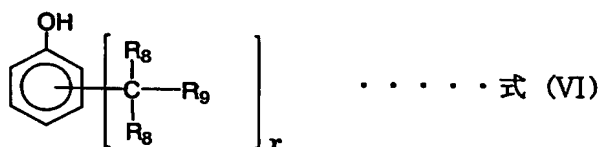
### 【0039】

(式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよく、q は、1～3 の整数を示す) で示される一価フェノール化合物、及び式 (VI) :

### 【0040】



## 【化 3 1】

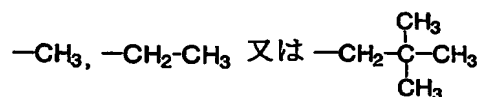


## 【0041】

(式中、R<sub>8</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>9</sub>は

## 【0042】

## 【化 3 2】



## 【0043】

を示し、r は、1～2の整数を示す)で示される一価フェノール化合物が挙げられる。

## 【0044】

式(V)で示される一価フェノール化合物としては、p-( $\alpha$ -クミル)フェノール、モノ-、ジ-又はトリ-( $\alpha$ -メチルベンジル)フェノールが挙げられる。式(VI)で示される一価フェノール化合物としては、p-tert-ブチルフェノール、2,4-又は2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール及びp-tert-オクチルフェノールが挙げられる。これらの一価フェノール化合物は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0045】

(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、2～60重量部の範囲とするのが好ましく、より好ましくは3～45重量部であり、特に好ましくは4～30重量部である。(C)成分をこの範囲で配合すると、誘電特性の点から好ましく、特に高周波数帯域での誘電正接が十分低いものが得られる傾向にあ

ることに加えて、耐湿性の点から十分な効果が得られ、吸湿時の耐熱性等に悪影響を及ぼすこともないという傾向がある。

#### 【0046】

第一の態様の樹脂組成物には、金属系触媒を配合することが好ましい。金属系触媒は、(A)成分の自己重合反応、及び(C)成分を配合した場合には(A)成分と(C)成分との反応における促進剤、並びに積層板を製造する際の硬化促進剤として機能するものであり、例えば、遷移金属若しくは12属金属の金属塩及びキレート錯体が挙げられる。金属としては、例えば銅、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、亜鉛等が挙げられ、これらの塩としては、例えばカルボン酸塩(好ましくは2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩)等の金属塩が挙げられ、キレート錯体としては、例えばアセチルアセトン錯体が挙げられる。これらの金属系触媒は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、(A)成分の自己重合反応、及び(A)成分と(C)成分との反応における促進剤と、積層板を製造する際の硬化促進剤とは、同一であっても、それぞれ異なる別の金属系触媒であってもよい。

#### 【0047】

金属系触媒の量は、(A)成分に対して、重量で1~300ppmとすることが好ましく、より好ましくは1~200ppmであり、特に好ましくは2~150ppmである。この範囲で、金属系触媒を配合すると、反応性・硬化性が十分であり、また硬化速度も適切である。金属系触媒の添加は、一度にまとめてでも、複数回にわけて行ってもよい。

#### 【0048】

第一の態様の樹脂組成物には、(B)成分のグリシジル基の反応を促進させるような触媒機能を有する化合物を配合することができる。具体的には、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの化合物は単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0049】

第一の態様の樹脂組成物には、必要に応じて難燃剤、充填剤等の添加剤を、硬

化物の誘電特性や耐熱性等の特性を悪化させない範囲で配合することができる。

#### 【0050】

必要に応じて配合される難燃剤は、特に限定されないが、シアナト基と反応性を有しない難燃剤が好ましい。ここで、シアナト基と反応性を有しないとは、印刷配線板樹脂組成物中に難燃剤を添加した場合に、300℃以下の範囲で混合しても、難燃剤がシアネートエステル化合物のシアナト基と反応せずに、分散あるいは溶解といった形態でそのまま印刷配線板樹脂組成物に含まれていることをいう。この反応には、樹脂組成物を加熱燃焼した場合における難燃剤の反応は含まない。一般に、印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ、金属張積層板、印刷配線板等の製造、使用は、300℃以下の範囲内で行われるものである。

#### 【0051】

このような難燃剤としては、上記の条件下で、シアナト基と反応する基として知られる、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、マレイミド基を実質的にもたない難燃剤が挙げられる。ここで、「実質的にもたない」には、難燃剤にこれらの基が全く含まれない場合及び難燃剤がこれらの基を含んでいてもシアネートエステル化合物との相互作用がない場合（例えば、難燃剤が分子量の大きいポリマーであり、かつこれらの基がその最末端にあるため、官能基としての効果がない場合）が含まれる。

#### 【0052】

なお、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂のようなエポキシ樹脂に分類される難燃剤については、本発明においては（B）成分とする。ただし、グリシジル基を1つのみ有するエポキシ化合物に分類される難燃剤は、シアネートエステル化合物と反応し、トリアジン環又はイソシアヌル環に挿入され得るが、適切な配合量であれば、誘電特性への影響も小さいと考えられるため、難燃剤として使用してもよい。

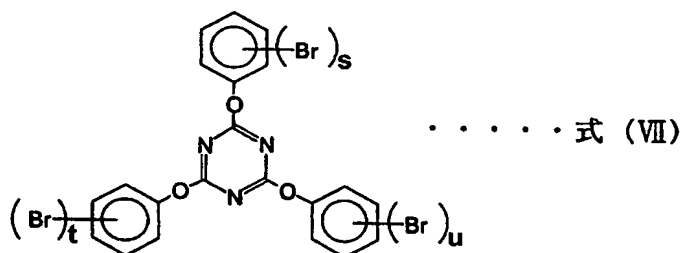
#### 【0053】

具体的な難燃剤は、例えば、1, 2-ジブロモ-4-(1, 2-ジブロモエチ

ル) シクロヘキサン、テトラプロモシクロオクタン、ヘキサプロモシクロドデカン、ビス(トリプロモフェノキシ)エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン、及び式(VII) :

【0054】

【化33】



【0055】

(式中、s、t、uは1～5の整数を表し、それぞれ同じ値であっても異なってもよい)で示される臭化トリフェニルシアヌレート難燃剤等が挙げられ、誘電特性の点から、1,2-ジブロモ-4-(1,2-ジブロモエチル)シクロヘキサン、テトラプロモシクロオクタン、ヘキサプロモシクロドデカン及び2,4,6-トリス(トリプロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジンが好ましい。

【0056】

難燃剤の配合量は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分(配合されている場合)の合計100重量部に対して、5～100重量部とすることが好ましく、より好ましくは5～80重量部であり、特に好ましくは5～60重量部である。この範囲で配合すると、樹脂組成物において耐燃性が十分であり、かつ硬化物の耐熱性も好ましい。

【0057】

必要に応じて配合される充填剤は、特に限定されないが、通常は、無機充填剤であり、例えば、アルミナ、酸化チタン、マイカ、シリカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー(

焼成クレー等)、タルク、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素等である。これらの無機充填剤は、単独でも、2種類以上組み合わせて用いてもよい。また、無機充填剤の形状、粒径等も特に限定されないが、通常、粒径0.01~50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~15  $\mu\text{m}$ のものである。更に、これらの無機充填剤の配合量も特に限定されないが、(A)成分、(B)成分及び(C)成分(配合されている場合)の合計100重量部に対して、1~1000重量部が好ましく、より好ましくは1~800重量部である。

#### 【0058】

第一の態様の樹脂組成物は、(A)成分、(B)成分及び場合により(C)成分やその他の添加剤を、公知の方法で配合し、混合することにより製造することができる。

#### 【0059】

本発明の第二の態様は、(A)分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はプレポリマと(C)一価フェノール化合物とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマーと、(B)ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂とを含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物である。予め(A)成分をフェノール変性し、これにビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂を配合することにより、硬化物に残存するシアナト基を減少させ、耐湿性及び誘電特性をより向上させることができる。

#### 【0060】

フェノール変性シアネートオリゴマーは、例えば(A)成分が単独で環化反応によりトリアジン環を形成するシアネートエステルオリゴマー、(A)成分のシアナト基に(C)成分のフェノール性水酸基が付加したイミドカーボネート化変性オリゴマー、及び／又は(C)成分の1つ又は2つが(A)成分が単独で環化反応により形成するトリアジン環の構造内へと導入された変性オリゴマー(この場合、トリアジン環から伸びる3つの鎖のうち、1つ又は2つが(C)成分に由来する分子に置き換わる)を含む混合オリゴマーとなる。

#### 【0061】

フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (A) 成分及び (C) 成分の例、並びに (B) 成分の例については、第一の態様についての (A) 成分、(C) 成分、(B) 成分の記載が適用される。

#### 【0062】

フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (C) 成分は、(A) 成分 100 重量部に対して、2～60 重量部の範囲とするのが好ましく、より好ましくは 3～45 重量部であり、特に好ましくは 4～30 重量部である。

#### 【0063】

(B) 成分の配合量は、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (A) 成分 100 重量部に対して、10～250 重量部であることが好ましく、より好ましくは 10～150 重量部であり、特に好ましくは 10～100 重量部である。誘電特性の点からは、(B) 成分中のビフェニル骨格含有エポキシ樹脂の割合が、50 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは 70 重量%以上であり、特に好ましくは 100 重量%、すなわち (B) 成分がすべてビフェニル骨格含有エポキシ樹脂である。

#### 【0064】

第二の態様の樹脂組成物は、更に (C) 成分を含んでいてもよく、その場合、該 (C) 成分と、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (C) 成分との合計が、(A) 成分 100 重量部に対して、2～60 重量部の範囲であることが好ましい。例えば、(A) 成分 100 重量部に対して、(C) 成分を 0.4 重量部以上、かつ 60 重量部未満の範囲で予め反応させて、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーとした後、追加で (C) 成分を、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いた (C) 成分との合計が 2～60 重量部となる範囲の量で配合することができる。(A) 成分 100 重量部に対して、(C) 成分を 2～60 重量部の範囲で予め反応させて、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを得た場合は、追加の (C) 成分は配合しなくてもよいし、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いた (C) 成分との合計が 2～60 重量部となる範囲で配合してもよい。なお、上記の

場合において、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (C) 成分と、追加の (C) 成分は、同じでも、異なってもよく、またそれぞれ 2 種以上を混合して用いることもできる。

#### 【0065】

フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、例えば、(A) 成分と (C) 成分を、トルエン、キシレン、メシチレン等の溶媒に溶解した後、70～120℃で、0.5～10時間加熱することにより行うことができる。この際に、第一の態様で記載した金属系触媒を添加してもよい。これらの金属系触媒はフェノール変性を促進するものでもある。なお、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、例えば当初のシアナト基の転換率が20～70%、好ましくは30～65%の範囲のものとすることができる。

#### 【0066】

第二の態様の樹脂組成物は、上記のようにして得られたフェノール変性シアネートエステルオリゴマーに (B) 成分、及び場合により (C) 成分を更に配合して得られる。これらには、第一の態様の樹脂組成物と同様に、金属系触媒、エポキシ樹脂のグリシジル基の反応を促進させるような触媒機能を有する化合物、難燃剤、充填剤、その他の添加剤等を配合することができ、具体的な例、好適な例、配合量、及び樹脂組成物の製造方法については、第一の態様についての記載が適用される。

#### 【0067】

本発明の第三の態様は、(A) 分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマ、(B) ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂、及び (C) 一価フェノール化合物を反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物である。フェノール変性とエポキシ変性を行うことにより、所望の熔融粘度を有し、かつ硬化物に残存するシアナト基を減少させ、耐湿性及び誘電特性の向上を図ることができる。

#### 【0068】

エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の例については、第一の態様について (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の記載が適用される。エポキシ/フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成において、(B) 成分は、(A) 成分 100 重量部に対して、10~250 重量部であることが好ましく、より好ましくは 10~150 重量部であり、特に好ましくは 10~100 重量部である。誘電特性の点からは、(B) 成分中のビフェニル骨格含有エポキシ樹脂の割合が、50 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは 70 重量%以上であり、特に好ましくは 100 重量%、すなわち (B) 成分がすべてビフェニル骨格含有エポキシ樹脂である。エポキシ/フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成において、(C) 成分は、(A) 成分 100 重量部に対して、2~60 重量部の範囲とするのが好ましく、より好ましくは 3~45 重量部であり、特に好ましくは 4~30 重量部である。

#### 【0069】

第三の態様の樹脂組成物は、更に (C) 成分を含んでいてもよく、その場合、該 (C) 成分と、エポキシ/フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (C) 成分との合計が、(A) 成分 100 重量部に対して、2~60 重量部の範囲であることが好ましい。例えば、(A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分 10~250 重量部、(C) 成分 0.4 重量部以上、かつ 60 重量部未満を予め反応させて、エポキシ/フェノール変性シアネートエステルオリゴマーとした後、追加で (C) 成分を、エポキシ/フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いた (C) 成分との合計が 2~60 重量部となる範囲の量で配合することができる。エポキシ/フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (C) 成分と、追加の (C) 成分は、同じでも、異なってもよく、またそれぞれ 2 種以上を混合して用いることもできる。

#### 【0070】

エポキシ/フェノール変性シアネートエステル樹脂組成物は、例えば、(A) 成分と、(B) 成分及び (C) 成分を、トルエン、キシレン、メシチレン等の溶媒に溶解した後、70~120℃で、0.5~10 時間加熱することにより行うことができる。この際に、第一の態様で記載した金属系触媒を添加してもよい。



これらの金属系触媒はフェノール変性を促進するものでもある。なお、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、例えば当初のシアナト基の転換率が20～70%、好ましくは30～65%の範囲のものとすることができる。

#### 【0071】

第三の態様の樹脂組成物には、第一の態様の樹脂組成物と同様に、金属系触媒、エポキシ樹脂のグリシジル基の反応を促進させるような触媒機能を有する化合物、難燃剤、充填剤、その他の添加剤等を配合することができ、具体的な例、好適な例、配合量、及び樹脂組成物の製造方法については、第一の態様についての記載が適用される。

#### 【0072】

本発明の第一から第三の態様の印刷配線板用樹脂組成物を用いて、公知の方法により、印刷配線板用プリプレグや金属張積層板を製造することができる。例えば、本発明の印刷配線板用樹脂組成物をそのまま、又は溶媒に溶解若しくは分散させたワニスの形態で、ガラス布等の基材に含浸させた後、乾燥炉中等で通常、80～200℃（ただし、溶媒を使用した場合は溶媒の揮発可能な温度以上とする）、好ましくは100～180℃の温度で、3～30分間、好ましくは3～15分間乾燥させることによってプリプレグが得られる。次いで、このプリプレグを複数枚重ね、その片面又は両面に金属箔を配置し、加熱成形することによって両面又は片面の金属張積層板と製造することができる。

#### 【0073】

なお、上記のワニス化に用いられる溶媒は、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル類、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等の溶媒が挙げられる。特にトルエン、キシレン、メシチ

レン等の芳香族炭化水素類がより好ましい。これらは単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0074】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ、金属張積層版は、信号の高周波数化・高速化が要求されている情報通信関連機器（移動体通信機器に内蔵されるフィルタ、VCO等の部品や無線基地局装置を構成するシグナルプロセッサ、パワーアンプ及びアンテナ、あるいはサーバー、ルーター及びマイクロプロセッサの動作周波数が1GHzを超えるような高速コンピュータ等）に使用される印刷配線板に用いることができる。

#### 【0075】

##### 【実施例】

以下、具体例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。表1に示す配合量に従って金属張積層板用樹脂ワニスを製造した。

#### 【0076】

##### 実施例1

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン833g、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのプレポリマ(Arocy B-10、チバガイギー製)1000g及び3,3',5,5'-テトラメチルピフェノールジグリシジルエーテル(テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂、YX-4000、ジャパンエポキシレジン製)547gを投入し、80℃に加熱して攪拌溶解した。次いで、溶解確認後室温まで冷却し、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛(和光純薬工業製)1.25gを配合して不揮発分濃度約65重量%の樹脂ワニスを調製した。

#### 【0077】

##### 実施例2

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン780g、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのビス(3,5-ジメチルー4-シアナトフェニル)メタンのプレポリマ(Arocy

M-30、チバガイギー製) 1000 g 及びビフェノールジグリシジルエーテルと 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルとの混合ビフェニル型エポキシ樹脂 (YL-6121H、ジャパンエポキシレジン製) 447 g を投入し、80℃に加熱して攪拌溶解した。次いで、溶解確認後室温まで冷却し、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 1.25 g を配合して不揮発分濃度約 65 重量%の樹脂ワニス を調製した。

#### 【0078】

##### 実施例 3

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 885 g、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  -ビス (4 -シアナトフェニル) -m -ジイソプロピルベンゼン (RTX-366、チバガイギー製) 1000 g、ビフェニルアラキレンノボラック型エポキシ樹脂 (NC-3000S-H、日本化薬製) 586 g を投入し、80℃に加熱して攪拌溶解した。次いで、溶解確認した後に室温まで冷却し、p -tert -オクチルフェノール (和光純薬工業製) 62 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.4 g を配合して不揮発分濃度約 65 重量%の樹脂ワニス を調製した。

#### 【0079】

##### 実施例 4

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 438 g と 2, 2 -ビス (4 -シアナトフェニル) プロパン (Arocy B-10、チバガイギー製) 1000 g と p - ( $\alpha$  -クミル) フェノール (東京化成工業製) 30 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン (和光純薬工業製) 0.3 g を配合し、約 1 時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃になったらメチルエチルケトン 457 g と 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル (YX-4000、ジャパンエポキシレジン製) 547 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p - ( $\alpha$  -クミル) フェノール 92 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.15 g を配合して不揮発分濃

度約 65 重量%の樹脂ワニスを調製した。

#### 【0080】

##### 比較例 1

実施例 1 において、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DER-331L、ダウケミカル製) を表 1 に示す配合量で配合したこと以外は、実施例 1 と同様にして不揮発分濃度約 65%の樹脂ワニス进行調製した。

#### 【0081】

##### 比較例 2

実施例 1 において、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (N-770、大日本インキ化学工業製) を表 1 に示す配合量で配合したこと以外は、実施例 1 と同様にして不揮発分濃度約 65%の樹脂ワニス进行調製した。

#### 【0082】

##### 比較例 3

実施例 1 において、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりに、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (N-865、大日本インキ化学工業製) を表 1 に示す配合量で配合したこと以外は、実施例 1 と同様にして不揮発分濃度約 65%の樹脂ワニス进行調製した。

#### 【0083】

##### 比較例 4

実施例 1 において、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりに、メチル基、tert-ブチル基置換型フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂 (TMH-574、住友化学製) を表 1 に示す配合量で配合したこと以外は、実施例 1 と同様にして不揮発分濃度約 65%の樹脂ワニス进行調製した。

#### 【0084】

##### 比較例 5

実施例 1 において、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシ

ジルエーテルの代わりに、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂（HP-7200、大日本インキ化学工業製）を表1に示す配合量で配合したこと以外は、実施例1と同様にして不揮発分濃度約65%の樹脂ワニスを調製した。

## 【0085】

## 比較例6

実施例1において、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりに、 $\beta$ -ナフトールアラルキレン型エポキシ樹脂（ESN-175、新日鐵化学製）を表1に示す配合量で配合したこと以外は、実施例1と同様にして不揮発分濃度約65%の樹脂ワニスを調製した。

## 【0086】

【表1】

項 目		実施例（重量部）				比較例（重量部）					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
シアネートエステル化合物	Arocy B-30	1000	-	-	-	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	Arocy M-30	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-
	RTX-366	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	-
	Arocy B-10	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	-
フェノール化合物	p-tert-オクチルフェノール	-	-	62	-	-	-	-	-	-	-
	p-( $\alpha$ -ナフィル)フェノール	-	-	-	30 92	-	-	-	-	-	-
エポキシ樹脂	YX-4000	547	-	-	547	-	-	-	-	-	-
	YL-6121H	-	447	-	-	-	-	-	-	-	-
	NC-3000S-H	-	-	586	-	-	-	-	-	-	-
	DER-331L	-	-	-	-	532	-	-	-	-	-
	N-770	-	-	-	-	-	544	-	-	-	-
	N-865	-	-	-	-	-	-	540	-	-	-
	TMH-574	-	-	-	-	-	-	-	622	-	-
	HP-7200	-	-	-	-	-	-	-	-	735	-
	ESN-175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	700
	硬化促進剤（反応触媒）	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-
ワニスの不揮発分濃度（重量%）	ナフテン酸亜鉛	1.25	1.25	0.4	0.15	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
		65	65	65	65	65	65	65	65	65	65

## 【0087】

実施例1～4及び比較例1～6で得られた樹脂ワニスを厚さ0.15mmのガラス布（Eガラス）に含浸した後、160℃で5～15分間加熱乾燥して樹脂固形分52重量%のプリプレグを得た。次いで、このプリプレグ4枚を重ね、その最外層に厚み18 $\mu$ mの銅箔を配置し、230℃、70分、2.5MPaのプレス条件で加熱加圧成形し両面銅張積層板を作製した。得られた銅張積層板について、誘電特性、銅箔引きはがし強さ、はんだ耐熱性、吸水率、曲げ特性、熱膨張係数（

$\alpha$ ) 及び  $T_g$  (ガラス転移温度) を評価した。その評価結果を表 2 に示す。

【0088】

銅張積層板の特性評価方法は以下の通りである。

銅張積層板の比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) 及び誘電正接 ( $\tan \delta$ ) は、ベクトル型ネットワークアナライザを用いたトリプレート構造直線線路共振器法により測定した。なお、測定条件は周波数: 1 GHz、測定温度: 室温 (25℃) 及び 90℃とした。

銅張積層板 (銅箔全面エッチング品) の熱膨張係数 ( $\alpha$ ) と  $T_g$  は、TMAにより測定した。

銅張積層板の銅箔引きはがし強さは、銅張積層板試験規格 JIS-C-6481 に準拠して測定した。

銅張積層板 (銅箔全面エッチング品) のはんだ耐熱性は、プレッシャークッカーテスター (条件: 121℃、2.2 気圧) 中に 1~5 時間保持した後、260℃及び 288℃の溶融はんだに 20 秒浸漬して、外観を目視で調べた。表中の異常無しとは、ミーズリングや膨れ (ふくれ) の発生が無いことを意味する。

銅張積層板 (銅箔全面エッチング品) の吸水率は、常態とプレッシャークッカーテスター (条件: 121℃、2.2 気圧) 中に 5 時間保持した後の重量差から算出した (単位: 重量%)。

銅張積層板 (銅箔全面エッチング品) の曲げ特性は、銅張積層板試験規格 JIS-C-6481 に準拠して室温における及び 200℃における曲げ弾性率、並びに室温における破断強度と破断伸び、200℃における降伏点強度と降伏点伸びを測定した。

【0089】

【表 2】

項 目	実施例				比較例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
銅箔引きはがし強さ (kN/m)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5
$\epsilon_r$	1GHz (25℃)	3.62	3.55	3.45	3.58	3.67	3.68	3.66	3.64	3.65
	1GHz (90℃)	3.64	3.52	3.47	3.60	3.74	3.74	3.75	3.70	3.70
$\tan \delta$	1GHz (25℃)	0.0064	0.0062	0.0045	0.0059	0.0082	0.0085	0.0088	0.0067	0.0069
	1GHz (90℃)	0.0069	0.0067	0.0051	0.0064	0.0101	0.0105	0.0108	0.0079	0.0081
はんだ耐熱性 (260℃) (異常無し個数 /試験数)	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	2/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 4h	3/3	3/3	3/3	3/3	1/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 5h	3/3	3/3	3/3	3/3	0/3	2/3	3/3	3/3	3/3
	(288℃)									
	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	1/3	1/3	1/3	2/3	1/3
	PCT 4h	1/3	1/3	3/3	2/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
吸水率(重量%)	PCT 5h	1/3	0/3	3/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
	TMA									
$\alpha$ (ppm/℃, <Tg)	Tg (℃)	195	190	179	191	179	192	194	201	189
	$\alpha$ (ppm/℃, <Tg)	50	51	53	50	54	53	53	59	57
	$\alpha$ (ppm/℃, >Tg)	298	291	290	289	379	321	343	302	322
曲げ弾性率 (GPa)	室温: 25℃	19	19	18	19	19	19	19	19	18
	200℃	12	12	9	12	8	13	14	9	13
破断強度 (MPa)	室温: 25℃	602	589	579	612	542	502	502	511	532
	(降伏点強度)	(255)	(231)	(200)	(243)	(134)	(245)	(231)	(285)	(188)
破断伸び (%)	室温: 25℃	3.8	3.7	3.8	3.8	3.4	3.2	3.1	3.2	3.5
	(降伏点伸び)	(3.9)	(3.7)	(3.8)	(3.8)	(3.3)	(2.3)	(2.3)	(2.2)	(3.5)

## 【0090】

表 2 から明らかなように、実施例 1～4 のワニスを用いて作製した積層板は、比較例 1～6 の積層板よりも室温 (25℃) における 1GHz での誘電特性 (特に誘電正接) に優れ、特に一価フェノール化合物を併用した実施例 3 及び 4 の積層板の誘電特性は更に良好な結果であった。更に、各実施例の 90℃ における誘電特性 (特に誘電正接) も良好であり、温度変化に対する依存性が小さい。また、実施例の積層板は、比較例の積層板と比較して吸湿時のはんだ耐熱性 (特に 288℃) が良好である。更に、実施例の積層板は、比較例の積層板よりも室温 (25℃) での破断強度と破断伸び率、及び高温 (200℃) での降伏点伸び率が高い。

## 【0091】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明の印刷配線板用樹脂組成物を用いた硬化物は、高周波数帯域での誘電特性に優れ、しかも誘電特性の温度変化によるドリフト性も小さいことも分かった。また、ガラス状領域での曲げ強度と伸び及び高温領域における伸びが高い。更に、本印刷配線板用樹脂組成物を用いて作製した金属張積層板は

、プレッシャークッカーテスターを用いた厳しい条件下での耐湿耐熱性に優れている。したがって、1 GHz以上の高周波信号を扱う各種電気・電子機器に用いる印刷配線板用の部材・部品用途として期待される。特に、本発明の樹脂組成物の特徴である優れた高周波特性と曲げ特性及び高い耐湿耐熱性は、厳しい条件下での耐熱性や耐クラック性が要求される高速サーバー、ルーター及び基地局装置等の高多層印刷配線板に使用される積層板及びプリプレグ用途として有効である。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 動作周波数が 1 GHz を超えるような電子機器に使用される印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板を提供する。

【解決手段】 (A) 分子中にシアナト基を 2 つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマと、(B) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも 1 種含有するエポキシ樹脂とを含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板である。

【選択図】 なし

特願 2002-286878

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名

日立化成工業株式会社